

液晶の分子配向に関する研究

著者	大河原 雅夫
号	867
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/9603

名	名	おお が わら まさ お	大 河 原 雅 夫
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 57 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻		
学 位 論 文 題 目	液晶の分子配向に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 柴田 幸男		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 柴田 幸男	東北大学教授 高橋 正	
	東北大学教授 沢田 康次		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

液晶表示素子の製造工程において，最も重要であり，基本となるのが基板上の液晶分子の配向制御の技術であり，これが素子の歩留りを左右する主要因であると言われている。この配向制御の技術は，既に経験則として，ある程度確立されているが，液晶の基板表面における配向機構の解明は従来あまり進展していなかった。この原因は，従来の研究では液晶分子の性質にだけ着目し，液晶中に含まれる不純物の配向効果を考慮していなかった点にあると考えられた。そこで本研究では，まず液晶中に微量に含まれる不純物の配向効果を液晶クロマトグラフと名付けた新しい方法を用いて検討する。さらに，その結果に基づいて無機物あるいは有機物処理表面における液晶の分子配向の機構を解明する。また，従来の液晶の分子配向を表面エネルギーとの関係から予測しようとする考え方について再検討し，それが妥当でないことを示す。最後に，分子配向制御の応用として SiO 斜め蒸着と垂直配向処理を併用する方法を検討し，基板に対して一様に傾斜した配向を実現するための条件を明らかにする。

第 2 章 無機平面基板における液晶の分子配向

本章では，無機平面基板における液晶の分子配向について検討を行う。まず，不純物の配向効果を分離するために，クロマトグラフ効果を応用して，吸着性の不純物を除去したのちに配向を観察する方法を検討した。これは図 1 に示すようなサンドイッチセルの左端の開口部から液晶を

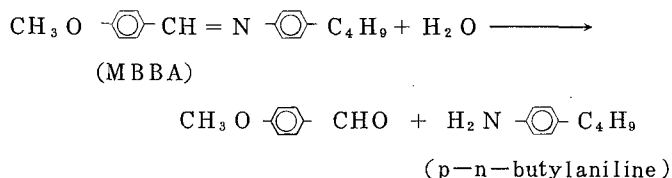
導入すると、不純物が吸着除去され、セルの先端部では液晶本来の配向を観察できるというものである。この方法を液晶クロマトグラフの方法と名付け、その動を実験的、理論的に解析した。

この方法によって無機表面における液晶の分子配向を検討し、次のようなことを明らかにした。

(1) 吸着性の不純物を除去すると無機表面において液晶はすべて基板に平行に配向する。

(2) 極性の強い両親媒性不純物が液晶中に含まれていると、液晶は極性の強い基板に垂直に配向する。

両親媒性物質とは、分子の一端に極性基を持ち、他端はアルキル鎖などの無極性基から成り、分子全体は棒状構造をした物質である。このような物質は極性の強い表面に垂直に吸着することが知られており、これが液晶の垂直配向を誘起するものと考えられる。たとえば、代表的なシッフベース系液晶の *p*-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) は In_2O_3 表面などで垂直配向することが知られている。これは



のような加水分解によって生じる両親媒性物質 *p*-*n*-butylaniline によるものである。ところで、両親媒性物質の基板表面への吸着は、両者の間の極性基どうしの相互作用によるものであり、極性基の極性が強いほど吸着性も高くなることが知られている。そこで次に、液晶クロマトグラフを応用して基板表面の極性の強さを評価する方法を考案した。これは、図2 (a) のように導入口付近に両親媒性物質 Stearyltrimethylammonium Chloride (STAC) の単分子膜を吸着させたセルを用い、不純物を含まない液晶を導入して STAC の移動量を測定するものである。液晶の流れによって STAC は表面への脱離、吸着を繰り返し、セルの先端部へ移動するが、その移動距離は STAC の基板への吸着性が強いほど短くなる。なお、STAC の吸着部分は、図2 (b) に示したように液晶の垂直配向領域として容易に識別することができる。ここで *R* 値を図2 (b) の l_2 と l_1 の比で定義し、吸着性の強さを示すパラメータとする。この方法で各種の無機酸化物の *R* 値を測定し、その物質の電荷中性点 (IEPS) との対応を調べてみたところ、図3 に示すように一対一の相関関係があることが明らかになった。これは、基板表面と両親媒性物質の相互作用が酸塩基相互作用に基づくものであることを示すものである。

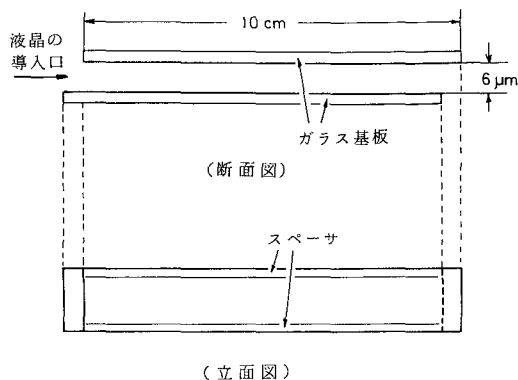


図1 液晶クロマトグラフセルの構造

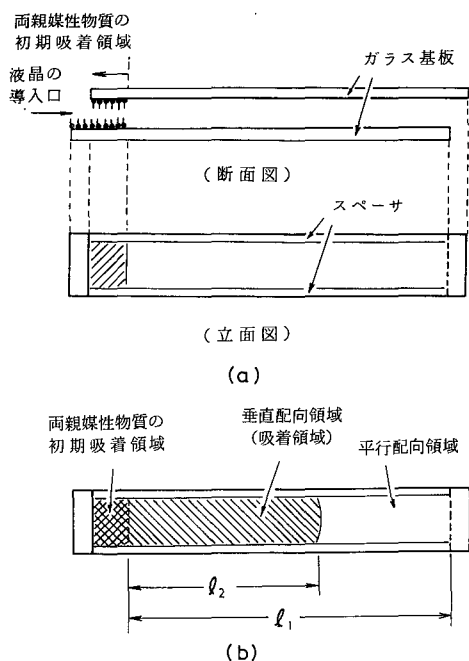


図2 (a)基板表面の極性を測定する液晶クロマトグラフセルの構造、および(b)液晶導入後の配向領域

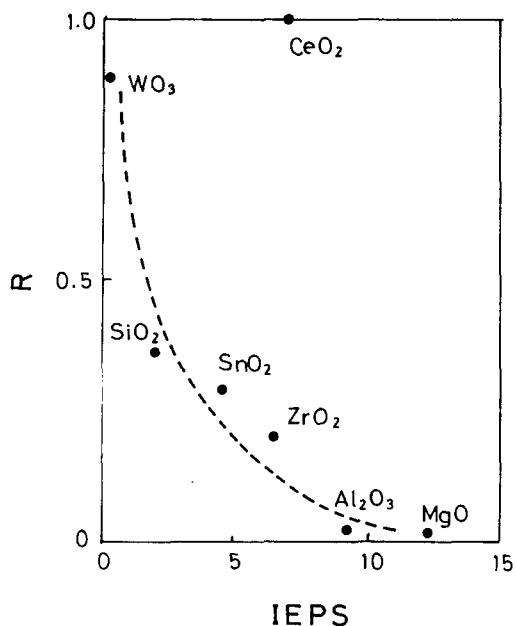


図3 液晶クロマトグラフセルで測定したR値と電荷中性点 (IEPS) の関係

第3章 有機物処理表面における液晶の分子配向

本章では、高分子あるいはアルコキシシランなどの有機物被膜を施した基板表面における液晶の分子配向について論じる。有機物被膜では液晶の分子配向の再現性や安定性が良いので実用的には重要であるが、無機物と比較して有機物の場合は表面構造が複雑になるので、解析は十分行われていない。

前章の結果から、有機物処理表面においても不純物が配向に影響を及ぼすものと考えられたので、液晶クロマトグラフの方法を用い、不純物を除去したのちに配向の検討を行った。その結果、有機物処理表面においては液晶が平行配向となる表面と、垂直配向となる表面に二種類があることが判明した。次いで、これらの有機物処理表面の相異を明らかにするために、表面エネルギーおよび静止まっさつ係数を測定して比較検討してみた。その結果、処理剤が直鎖状のアルキル基を持ち、それが基板表面に垂直に付着している表面では液晶もその表面に垂直に配向し、処理剤分子が基板に平行に付着している表面では液晶も平行に配向することがわかった。

さらに、平行配向性の処理剤について、液晶中に不純物が含まれている場合の配向を検討した。その結果、不純物が極性の強い両親媒性物質であり、処理表面の極性が強い場合には垂直配向が誘起されることがわかった。この機構は第2章で論じた無機表面の場合と同様に、不純物が表面に垂直に吸着するためであろうと考えられる。

以上の検討から、平行配向処理剤としては、処理剤分子が基板と平行に付着し、しかも処理表

面の極性が弱いものが適していると結論される。

第4章 表面エネルギーと液晶の分子配向

第2章および第3章で液晶の基本的な分子配向機構を明らかにすることができた。ところで、これとは別に、液晶の表面張力 γ_L と基板の表面エネルギー γ_S の大小関係によって液晶の分子配向を体系的に論じようとする考え方がある。この考え方には、これまで様々な修正が加えられながら賛否両論が繰り返されているが、今だに明確な結論が得られていない。そこで本章ではこの点について検討を加える。

まず、表面エネルギーを幅広く検討するために各種の有機物処理表面をとりあげ、表面エネルギーと液晶の分子配向との関係を調べてみた。その結果、両者の間には直接的な相関は認められないことがわかった。この理由は次のように考えることができる。第3章で述べたように、液晶の分子配向は処理剤分子の基板表面への付着形態と密接な関係を持つ。これに対して、表面エネルギーは表面の原子団の性質を反映するパラメータであり、分子の付着形態を間接的に反映しているにすぎない。したがって、一般には表面エネルギーで液晶の分子配向を予測することはできない。

次いで、表面エネルギーと液晶の分子配向の関係を裏付けている理論的背景に検討を加え、次の二つの仮定が必ずしも妥当でないことを示した。

- (1) 液晶分子と基板表面との間の相互作用は、それぞれの表面エネルギーの相乗平均で記述される。
- (2) 液晶は自由表面に対して垂直に配向する性質がある。

第5章 SiO斜め蒸着およびそれに垂直配向処理を施した場合の分子配向

第2章から第4章で、液晶分子の基板表面における配向機構について明らかにした。これによって、基板表面に平行あるいは垂直な分子配向を再現性よく実現するための条件を明確にすることができたが、実際の液晶表示素子では、基板に対して一定の角度で傾斜した分子配向を必要とする場合が少なくない。このような配向を得る方法として、従来SiO等の無機物を斜め蒸着することによって基板表面に微細な柱状構造を形成する方法、およびこの表面にさらに垂直配向性の有機物被膜を付ける方法が提案されている。しかし液晶分子の配向と蒸着条件との関係は十分明らかにされていなかった。

本章では、斜め蒸着の条件と液晶の分子配向との関係を詳細に検討し、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した斜め蒸着膜の表面構造との対応関係を明らかにした。またこれによって、液晶分子を基板に対して任意の角度で傾斜させたような配向を実現するための条件を明確にした。さらに、液晶分子の傾斜角が液晶の種類によって異なることを示し、それが液晶のbend(K_{33})とsplay(K_{11})の違いによって説明できることを示した。

第6章 結 言

本章では、本研究で明らかになった事項を総括して述べた。

審 査 結 果 の 要 旨

固体表面における液晶の分子配向は、界面現象として物性的に興味ある問題であると同時に、液晶表示素子への応用上重要な問題である。これまでも多数の報告があるが、液晶中の微量な不純物の配向効果に注意が払われていないために、配向機構の解明は不十分であった。

著者は、液晶クロマトグラフと名付けた新しい方法を用いて不純物の配向効果を分離し、液晶の配向機構を明らかにすると共に、再現性の良い配向制御法を確立した。本論文はこれらの研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章では、無機物表面における分子配向をクロマトグラフ法を用いて詳細に検討し、吸着性の不純物を含まない液晶はすべて基板表面の極性に無関係に表面に平行に配向すること、両親媒性不純物を含有する液晶は、極性の強い表面に親媒性不純物が垂直に吸着するために、垂直に配向することなどを結論している。これらの成果は高く評価される。

第3章では、有機物被膜上の液晶分子の配向を論じている。有機物の場合は表面を構成する分子の付着形態が液晶の配向に支配的な影響を及ぼすこと、また、この付着形態は表面エネルギーおよび摩擦係数によって把握できることなどを明らかにしている。

第4章では、表面エネルギーと液晶の分子配向の関係を述べている。両者の間に直接的な関係があるとする従来の考え方に問題があることを示し、表面エネルギーは第3章で述べたように有機物表面の分子の付着形態を反映するパラメータと考えた方がよいことを示している。

第5章では、SiO₂の斜め蒸着によって基板表面に微細なおうとつの構造を形成した場合、あるいはこれに垂直配向性の有機物被膜を付けた場合の液晶の分子配向を論じている。このような表面では、液晶は一定の方向に傾斜角と蒸着条件との関係を詳細に調べ、表面形状との対応を明らかにしている。これによって傾斜角を広い範囲で任意に再現性良く制御できるようになり、この応用上の意義は少くない。

第6章は結言である。

以上要するに、本論文は固体表面における液晶分子の配向機構を明らかにし、均一性、再現性および安定性の優れた配向を得るための条件を確立したものであり、電子工学に寄与するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。